

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-083655

(43)Date of publication of application : 30.03.2001

(51)Int.Cl. G03C 1/498  
G03C 1/76  
G03C 5/08

(21)Application number : 11-255557

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 09.09.1999

(72)Inventor : SOKU MAN HO KIMURA

## (54) HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

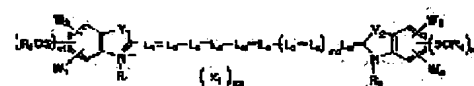
### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a heat developable photosensitive material for a laser imager having high sensitivity and low fog, excellent in image sharpness and also having good raw stock preservability by incorporating a specified dye into the constituent layer or substrate of a photosensitive material and spectrally sensitizing photosensitive silver halide in the layer with a specified spectral sensitizing dye.

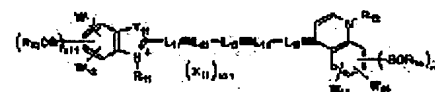
**SOLUTION:** The constituent layer or substrate of the heat developable photosensitive material contains a dye of formula I and photosensitive silver halide in the layer has been spectrally sensitized with a spectral sensitizing dye of formula II, III or the like. In the formula I, X is S or O, R1 and R2 is a monovalent substituent and (m) and (n) are each 0-4. In the formulae II and III, Y1, Y2 and Y11 are each O, S or the like, L1-L9 and L11-L15 are each methine, R1, R2, R11 and R12 are each an aliphatic group, R3, R4, R13 and R14 are each lower alkyl or the like, W1-W4 and W11-W14 are each H, a substituent or the like, X1 and X11 are each an ion required for balancing an electric charge in each molecule, m1 is 0 or 1 and n1, n2, n11 and n12 is 0-2.



I



II



III

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3736223

[Date of registration] 04.11.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-83655

(P2001-83655A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 3	G 0 3 C 1/498	5 0 3
	5 0 1		5 0 1
1/76	3 5 1	1/76	3 5 1
5/08	3 5 1	5/08	3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願平11-255557

(22) 出願日 平成11年9月9日 (1999.9.9)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 ソク マン ホー キムラ

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB18 AB23 BA64

BB00 BB20 BB23 CA00 CA05

CA16 CA22 CB00 CB03

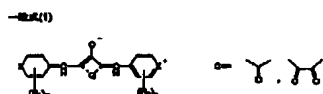
(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は高感度でかぶりが低く、画像の鮮鋭性が優れ、感材の生保存性が良好なレーザーイメージャー用熱現像感光材料、及び高い硬調性を有し、高感度でかぶりが低く、生保存性の良好なイメージセッター出力フィルム用熱現像感光材料を提供することにある。

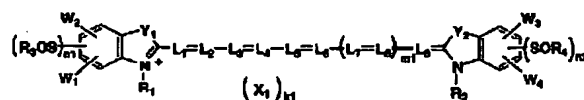
【解決手段】 支持体上に有機銀塩、バインダー、感光性ハロゲン化銀を含有する少なくとも1層を有する熱現像感光材料において、該熱現像感光材料を構成する層又は支持体が下記一般式(1)で表される染料の少なくとも1種を含有し、かつ、感光性ハロゲン化銀が下記一般式(2a)～(2d)から選ばれた分光増感色素の少なくとも1種により増感されたことを特徴とする熱現像感光材料。

【化1】

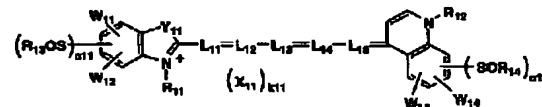


【化2】

一般式(2a)

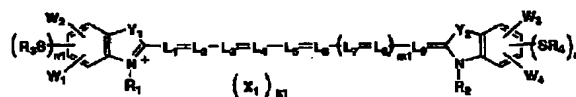


一般式(2b)

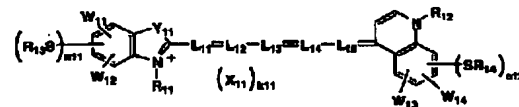


【化3】

一般式(2c)



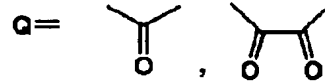
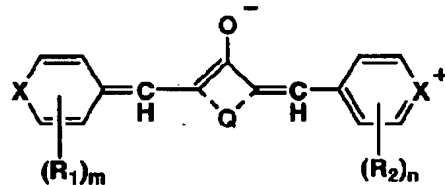
一般式(2d)



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に有機銀塩、バインダー、感光性ハロゲン化銀を含有する少なくとも 1 層を有する熱現像感光材料において、該熱現像感光材料を構成する層又は支持体が下記一般式 (1) で表される染料の少なくとも \*

## 一般式(1)

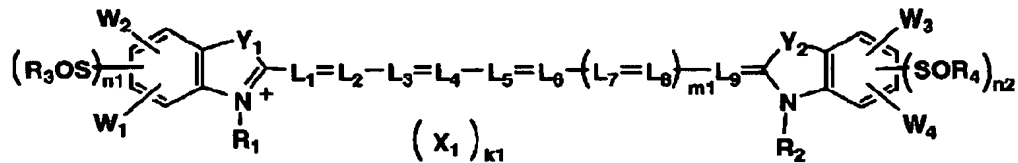


(一般式 (1) において、X は硫黄原子又は酸素原子を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は 1 価の置換基を表し、m、n は 0、

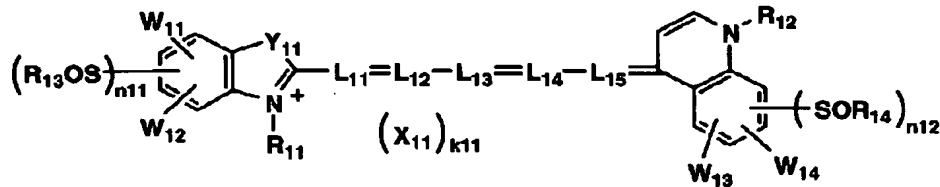
※ 1、2、3 又は 4 を表す。)

【化 1】

## 一般式(2a)

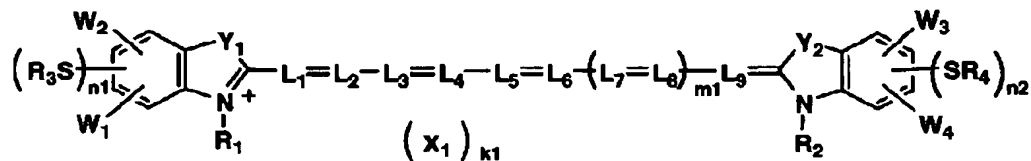


## 一般式(2b)

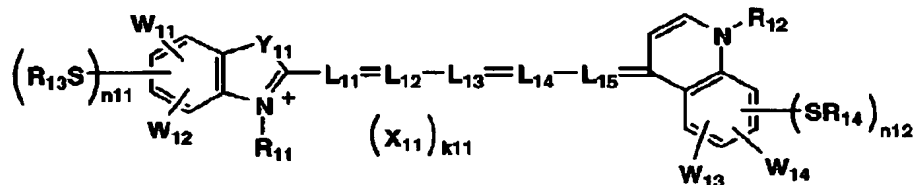


【化 3】

## 一般式(2c)



## 一般式(2d)



(一般式 (2 a)、(2 b)、(2 c) 及び (2 d) において、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub> 及び Y<sub>11</sub> は、各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、または -CH=CH- 基を表し、L<sub>1</sub> ~ L<sub>9</sub>、L<sub>11</sub> ~ L<sub>15</sub> は各々、メチン基を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>11</sub> 及び R<sub>12</sub> は各々、脂肪族基を表す。R<sub>3</sub>、

\* も 1 種を含有し、かつ、感光性ハロゲン化銀が下記一般式 (2 a) ~ (2 d) から選ばれた分光増感色素の少なくとも 1 種により増感されたことを特徴とする熱現像感光材料。

【化 1】

※ 1、2、3 又は 4 を表す。)

【化 2】

R<sub>4</sub>、R<sub>13</sub> 及び R<sub>14</sub> は各々、低級アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>、W<sub>3</sub>、W<sub>4</sub>、W<sub>11</sub>、W<sub>12</sub>、W<sub>13</sub> 及び W<sub>14</sub> は各々、水素原子、置換基、或いは W<sub>1</sub> と W<sub>2</sub>、W<sub>3</sub> と W<sub>4</sub>、W<sub>11</sub> と W<sub>12</sub>、W<sub>13</sub> と W<sub>14</sub> の間で結

合して縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。或いは $R_3$ と $W_1$ 、 $R_3$ と $W_2$ 、 $R_{13}$ と $W_{11}$ 、 $R_{13}$ と $W_{12}$ 、 $R_4$ と $W_3$ 、 $R_4$ と $W_4$ 、 $R_{14}$ と $W_{13}$ 、 $R_{14}$ と $W_{14}$ の間で結合して5員、6員の縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $X_1$ 及び $X_{11}$ は各々、分子内の電荷を相殺するのに必要なイオンを表し、 $k_1$ 及び $k_{11}$ は各々、分子内の電荷を相殺するのに必要なイオンの数を表す。 $m_1$ は0又は1を表す。 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_{11}$ 及び $n_{12}$ は各々、0、1又は2を表す。但し、 $n_1$ と $n_2$ 及び $n_{11}$ と $n_{12}$ は同時に0とはならない。)

【請求項2】 請求項1に記載の熱現像感光材料を赤外レーザーで露光することを特徴とする画像形成方法。

【請求項3】 露光面と走査レーザー光のなす角度が実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機で露光することを特徴とする請求項2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 走査レーザー光が縦マルチであるレーザー走査露光機で露光することを特徴とする請求項2に記載の画像形成方法。

【請求項5】 請求項1に記載の熱現像感光材料を80℃以上200℃以下の温度で加熱する事により現像する事を特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱現像感光材料に関し、詳しくは、銀色調がよく、画像鮮鋭性の良好な、保存性の劣化がなく、残色ステインが少ない、カブリが低減された、感度低下、生保存性の改良された熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 写真感光材料において、露光時に、入射光がハロゲン化銀、その他の添加剤、あるいは層の界面によって反射、屈折し、これによって像がぼやけ、鮮鋭性が劣化することが知られている。これを防ぐためにいわゆるアンチハレーション(AH)染料やアンチラジエーション(AI)染料が広く用いられてきた。

【0003】 従来、AH、AI染料に要求される性能は、所望の波長の光を吸収すること、ハロゲン化銀乳剤に不要な影響を与えないこと、処理時に完全に脱色するか、流出することで、処理後の感光材料に着色を残さないこと等であった。

【0004】 又、近年の処理の迅速化やドライ化の傾向により、医療用レーザーイメージャー用、あるいは硬調化剤を含有し、600～800nmに発振波長を有する印刷用イメージセッターの出力用として熱現像感光材料を用いた、処理に水を全く用いないドライ処理のシステムが用いられてきている。それに伴い従来の感光材料における残色と異なり処理後に染料由来の着色が残るいわゆる残色ステインの問題が大きくなり、その改良が強く求められていた。

【0005】 熱現像感光材料は、例えば米国特許第3、

152, 904号、3, 457, 075号、及びD. モーガン(Morgan)とB. シェリー(Shelly)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials) Nebllette 第8版、スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shopp)編集、第2頁、1969年)に開示されており、有機銀塩、触媒活性量の光触媒(例えばハロゲン化銀)、及び還元剤を通常(有機)バインダーマトリックス中に分散した状態で含有しており、露光後高温(例えば、80℃以上)に加熱した場合に還元可能な銀源(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成するもので、この酸化還元反応は露光により発生した潜像の触媒作用によって促進されるため露光に対応し画像の形成がなされるというものである。

【0006】 これらは処理に水を全く用いないため染料の処理液中への流出が全く期待できないために、色素や染料等の残色による可視領域の吸収が問題となり、その改良がなされていた。

【0007】 赤外線を吸収できるAI、AH染料の代表例は有機染料であり、これまで感光材料中に用いるAI、AH染料には多くの化合物が提案されてきた。その中でも特に多く用いられるのはシアニン染料、オキソノール染料であるが、何れも可視部の吸収が大きく、分解物が黄色の吸収をもつことから残色ステインの点では不十分であり、化合物が比較的安定で分解しやすい他、コストが高いという欠点も有していた。

【0008】 スクアリリウム染料は構造によっては赤外吸収を有することが知られており、例えば、これらの染料は、特開平10-36695号、特開平10-104779号、特開平10-158253号等に知られている。また、特表平2-216140号、特開平10-24654号等明細書には赤外スクアリリウム染料をAI、AH染料として熱現像感光材料、ハロゲン化銀感光材料に用いることが提案されている。しかしながら、特開平10-24654号明細書等に記載の染料は分光吸収特性が好ましくなく、可視部に吸収を有しているために、感光材料が着色してしまうという欠点がある。これらは、固体微粒子分散物にしても可視部の吸収が大きく、満足できる性能を発揮するには至っていない。

【0009】 これらの欠点を改良した、鮮鋭性の劣化を防止することのできる熱現像感光材料により有利に用いることのできるスクアリリウム染料が、米国特許第4, 508, 811号、特願平11-70309号、特願平10-169729号に開示されている。これらのうち特にチオピリリウム核を有するスクアリリウム染料及びピリリウム核を有するスクアリリウム染料、又スクアリ

10

20

30

40

50

リウム染料に類似したチオピリリウムクロコニウム染料、又はピリリウムクロコニウム染料は前述の可視部における吸収が少なく、AH、AI染料として好ましい性質を有している。

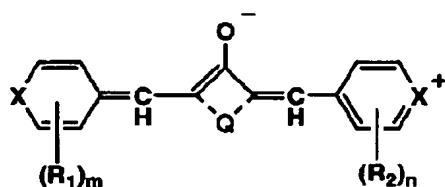
【0010】しかしながらこれらのスクアリリウム染料やクロコニウム染料をAH、AI染料として、熱現像感光材料に適用した場合にも、又、特に従来知られている赤外増感色素と組み合わせた場合に減感やかぶりの上昇、保存性の劣化を引き起こすことが知られており、この解決が重要であった。

【0011】我々はこれらのスクアリリウム染料と組み合わせて用いる赤外増感色素の種類を検討することによって、即ち特定の構造を有する赤外分光増感色素を用いることによって、低かぶりで高感度な熱現像感光材料が得られることを見出したものであり、又それと同時に熱現像感光材料の保存性の劣化も改良することができた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は高感度\*

一般式(1)



\*でかぶりが低く、画像の鮮鋭性が優れ、感材の生保存性が良好なレーザーイメージャー用熱現像感光材料、及び高い硬調性を有し、高感度でかぶりが低く、生保存性の良好なイメージセッター出力フィルム用熱現像感光材料を提供することにある。

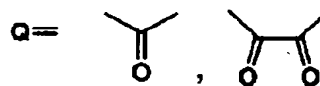
【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題は下記手段により達成された。

【0014】1. 支持体上に有機銀塩、バインダー、感光性ハロゲン化銀を含有する少なくとも1層を有する熱現像感光材料において、該熱現像感光材料を構成する層又は支持体が下記一般式(1)で表される染料の少なくとも1種を含有し、かつ、感光性ハロゲン化銀が下記一般式(2a)～(2d)から選ばれた分光増感色素の少なくとも1種により増感されたことを特徴とする熱現像感光材料。

【0015】

【化4】

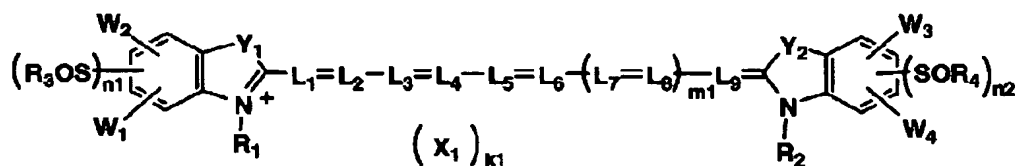


【0016】(一般式(1)において、Xは硫黄原子又は酸素原子を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は1価の置換基を表し、m、nは0、1、2、3又は4を表す。)

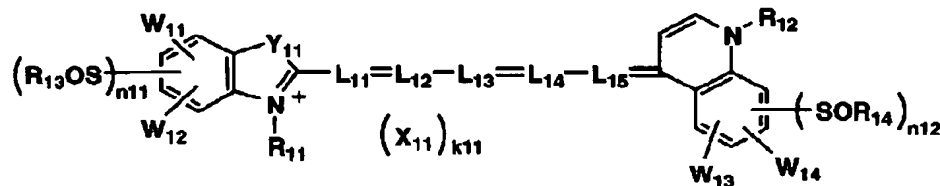
※【0017】

【化5】

一般式(2a)



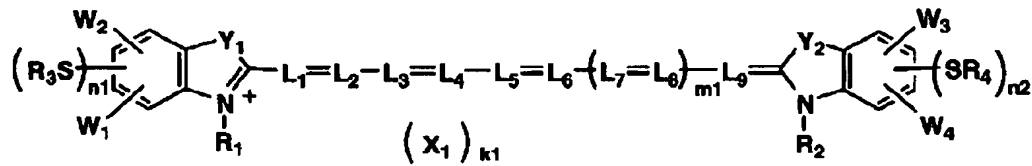
一般式(2b)



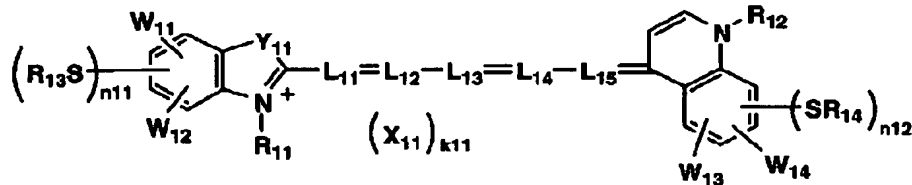
【0018】

【化6】

## 一般式(2c)



## 一般式(2d)



【0019】（一般式（2a）、（2b）、（2c）及び（2d）において、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>及びY<sub>11</sub>は、各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、または-CH=CH-基を表し、L<sub>1</sub>～L<sub>9</sub>、L<sub>11</sub>～L<sub>15</sub>は各々、メチン基を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は各々、脂肪族基を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は各々、低級アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>、W<sub>3</sub>、W<sub>4</sub>、W<sub>11</sub>、W<sub>12</sub>、W<sub>13</sub>及びW<sub>14</sub>は各々、水素原子、置換基、或いはW<sub>1</sub>とW<sub>2</sub>、W<sub>3</sub>とW<sub>4</sub>、W<sub>11</sub>とW<sub>12</sub>、W<sub>13</sub>とW<sub>14</sub>の間で結合して縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。或いはR<sub>3</sub>とW<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>とW<sub>2</sub>、R<sub>13</sub>とW<sub>11</sub>、R<sub>13</sub>とW<sub>12</sub>、R<sub>4</sub>とW<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>とW<sub>4</sub>、R<sub>14</sub>とW<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>とW<sub>14</sub>の間で結合して5員、6員の縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。X<sub>1</sub>及びX<sub>11</sub>は各々、分子内の電荷を相殺するのに必要なイオンを表し、k<sub>1</sub>及びk<sub>11</sub>は各々、分子内の電荷を相殺するのに必要なイオンの数を表す。m<sub>1</sub>は0又は1を表す。n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>11</sub>及びn<sub>12</sub>は各々、0、1又は2を表す。但し、n<sub>1</sub>とn<sub>2</sub>及びn<sub>11</sub>とn<sub>12</sub>は同時に0とはならない。）2. 前記1に記載の熱現像感光材料を赤外レーザーで露光することを特徴とする画像形成方法。

【0020】3. 露光面と走査レーザー光のなす角度が実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機で露光することを特徴とする前記2に記載の画像形成方法。

【0021】4. 走査レーザー光が縦マルチであるレーザー走査露光機で露光することを特徴とする前記2に記載の画像形成方法。

【0022】5. 前記1に記載の熱現像感光材料を80℃以上200℃以下の温度で加熱する事により現像する事を特徴とする画像形成方法。

【0023】以下本発明を詳説する。

【0024】前記の通り、上記の一般式（1）で表されるスクアリリウム染料やクロコニウム染料をAH、AI染料として、熱現像感光材料に適用した場合、従来知ら

れている赤外増感色素と組み合わせもちいた場合、減感やかぶりの上昇し、保存性の劣化が生じる。これらの問題は、熱現像感光材料に分光増感色素として用いるシアニン色素や、メロシアニン色素の種類より変化することがわかり、スクアリリウム染料の存在がこれらの色素の吸着性に影響を与えていることが考えられるため、我々はこれらのスクアリリウム染料と組み合わせ用いる赤外増感色素の種類について種々検討を行った。その結果、上記スクアリリウム染料により吸着性の影響を受けにくい赤外分光増感色素を用いることで、赤外分光増感色素のハロゲン化銀への吸着を改善し、ハロゲン化銀粒子の化学増感及び分光増感をコントロールし、それにより安定な感光核を作る事ができ、上記問題が解決出来ることを本発明者は見出した。

【0025】即ち、一般式（1）で表されるスクアリリウム染料と、一般式（2a）～（2d）で表される赤外増感色素を組み合わせ用いることによって、低かぶりで高感度な熱現像感光材料が得られることを見出したものであり、又それと同時に熱現像感光材料の保存性の劣化も改良することができた。

【0026】以下に先ず、本発明で用いられる赤外染料化合物について説明する。

【0027】本発明において用いられる染料は、チオピリリウム核を有するスクアリリウム染料（本明細書ではチオピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ）及びピリリウム核を有するスクアリリウム染料（本明細書ではピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ）、又スクアリリウム染料に類似したチオピリリウムクロコニウム染料、又はピリリウムクロコニウム染料である。

【0028】尚、スクアリリウム核を有する化合物とは、分子構造中に1-シクロブテン-2-ヒドロキシ-4-オンを有する化合物であり、クロコニウム核を有する化合物とは分子構造中に1-シクロペンテン-2-ヒドロキシ-4, 5-ジオンを有する化合物である。ここで、ヒドロキシ基は解離していてもよい。以下本明細書

ではこれらの色素を便宜的に一括してスクアリリウム染料とよぶ。

【0029】以下に先ず、本発明で用いられる一般式(1)で表される化合物について説明する。

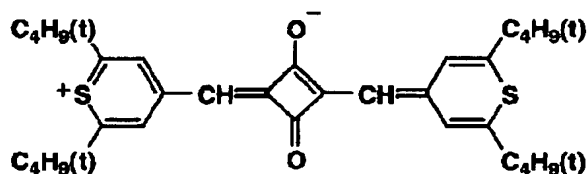
【0030】本発明の一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ は各々1価の置換基を表す。1価の置換基には特に制限はないが、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基、メトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、2-エチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基、ベンジル基等)、アリール

基(例えばフェニル基、4-クロロフェニル基、2、6-ジメチルフェニル基等)であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、ターシャリーブチル基であることが特に好ましい。 $R_1$ 、 $R_2$ は共同して環を形成してもよい。 $m$ 、 $n$ は各々0から4の整数を表し、2以下であることが好ましい。

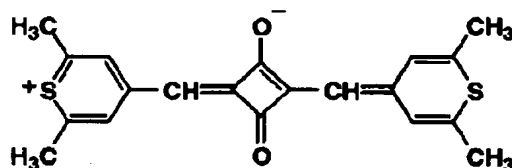
【0031】以下に本発明に用いられる染料を例示する。しかしながら本発明はこれらの染料に限定されない。

【0032】

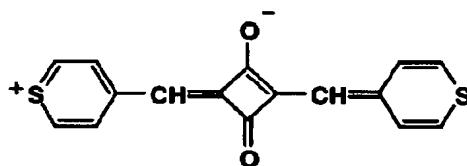
【化7】



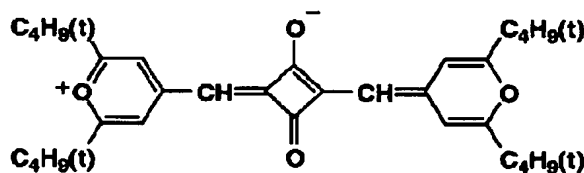
1-1



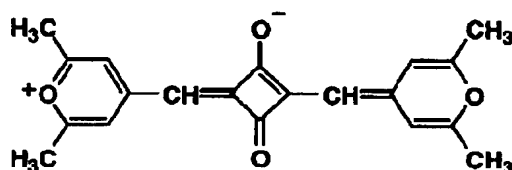
1-2



1-3

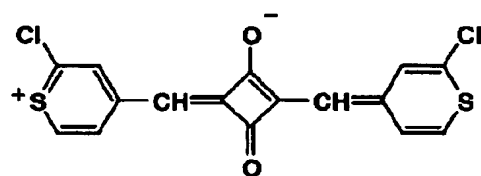


1-4

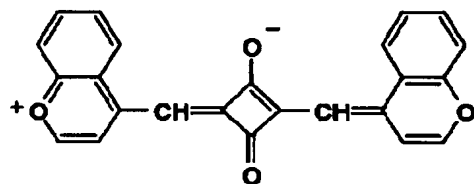


【0033】

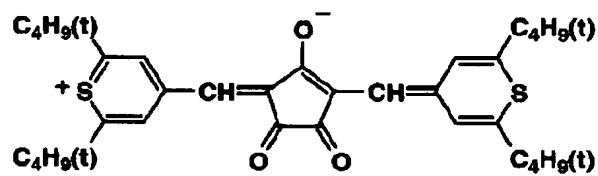
【化8】

<sup>11</sup>  
 1-6


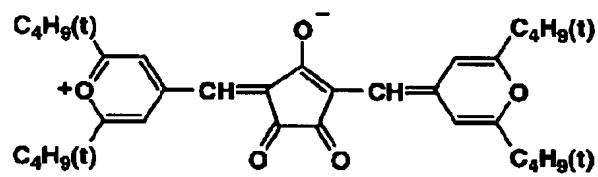
1-7



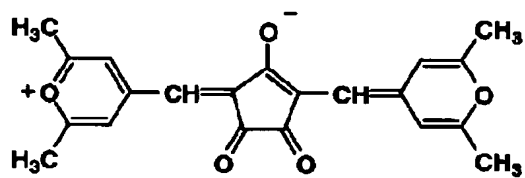
1-8



1-9



1-10



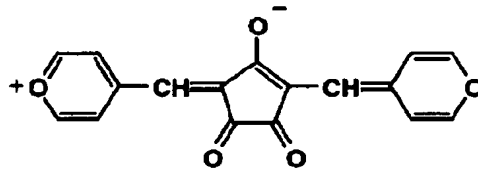
【0034】

【化9】

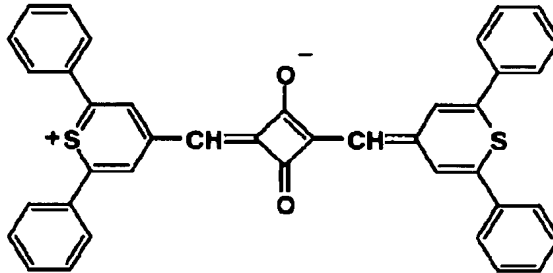


13  
1-11

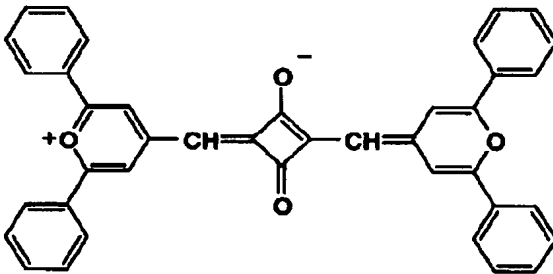
14



1-12



1-13



【0035】これらのスクアリリウム染料については特願平10-309493号に記載された方法により合成が出来る。

【0036】これらの、一般式(1)で示される染料を熱現像感光層中へ添加する場合には、溶剤に溶解し溶液として添加するのが一般的であるが、所謂、固体分散といわれる方法により、微粒子上に分散し添加することも出来る。熱現像感光層中に添加するとき最も効果的に光の散乱を抑える効果が大きく、分光増感極大波長が、780nm～830nmの赤外領域に分光増感された熱現像感光層に添加したとき、大きな鮮鋭性の改良を達成することが出来る。

【0037】本発明において、固体分散状の染料とは粒子の平均体積を同体積の球に換算したときの球の半径(以下、換算半径とも言う)が1000μm以下の染料を言う。光散乱が少ない点で換算半径が200μm以下であることが好ましく、換算半径が100μm以下であることが最も好ましい。

【0038】本発明において、分子分散状の染料とは、固体状でなく、実質的に分子単位で独立に存在している染料を言い、溶液状や分子単位でバインダー、ラテック

ス等の分散媒に分散された状態を例に挙げることができる。

【0039】染料を溶液状で本発明に用いる場合、溶媒は高沸点溶媒であることが好ましい。高沸点溶媒は沸点が100℃以上の溶媒であり、好ましくは沸点が120℃以上の溶媒であり、最も好ましくは沸点が140℃以上の溶媒である。分散媒には特に制限はないが、水やゼラチン、ポリビニルピロリドン等のポリマー、それらの混合物等を挙げることができる。

【0040】これらの染料は近赤外領域に分光増感された感光材料に適用することが好ましく、分光増感極大波長が780から830nmの近赤外感光性の熱現像感光材料に適用すると鮮鋭性を特に大幅に改良することができてより好ましい。

【0041】本発明をレーザー光を用いて露光する熱現像感光材料に適用すると鮮鋭性が高く特に好ましい。

【0042】本発明の熱現像感光材料は支持体の何れの側に染料を有することも可能であるが、乳剤と異なる側に染料を有することが好ましい。

【0043】また、本発明においては、本発明の染料を支持体そのものに加えると、鮮鋭性の改良効果が大きく

て好ましい。

【0044】本発明を支持体の両面に一般式(1)で示される染料を含有する熱現像感光材料に適用すると、鮮鋭性が高いという本発明の効果が得られやすく、最も好ましい。

【0045】次に、一般式(2a)～(2d)で表される分光増感色素の詳細について説明する。

【0046】前記一般式(2a)～(2d)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_{11}$  及び  $R_{12}$  で各々、示される脂肪族基としては、例えば、炭素原子数1～10の分岐或は直鎖のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、i s o-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基等)、炭素原子数3～10のアルケニル基(例えば、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基等)、炭素原子数7～10のアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基等)が挙げられる。上述した基は、更に、低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、ビニル基、アリール基(例えば、フェニル基、p-トリル基、p-ブromoフェニル基等)、トリフルオロメチル基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基等)、シアノ基、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、p-トリルエンスルホニル基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、ビスカルボキシメチルアミノ基等)、アリール基(例えば、フェニル基、カルボキシフェニル基等)、複素環基(例えば、テトラヒドロフルフリル、2-ピロリジノン-1-イル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)、ウレイド基(例えば、ウレイド基、3-メチルウレイド基、3-フェニルウレイド基等)、チオウレイド基(例えば、チオウレイド基、3-メチルチオウレイド基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基等)、複素環チオ基(例えば、2-チエニルチオ基、3-チエニルチオ、2-イミダゾリルチオ基等)、カルボニルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基等)、チオアミド基(例えば、チオアセトアミド基、チオベンゾイルアミノ基等)等の基、あるいは、例えば、スルホ基、カルボキシ基、ホスフォ基、スルファート基、ヒドロキシ基、メルカプト基、スルフィノ基、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N、N-テトラメチレ

ンカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N、N-3-オキサペンタメチレンアミノスルホニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド基等)、スルホニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル、エタンスルホニルアミノカルボニル基等)、アシルアミノスルホニル基(例えば、アセトアミドスルホニル、メトキシアセトアミドスルホニル基等)、アシルアミノカルボニル基(例えば、アセトアミドカルボニル、メトキシアセトアミドカルボニル基等)、スルフィニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等)、等の親水性の基で置換されていても良い。これら親水性の基を置換した脂肪族基の具体的例としては、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシペンチル、3-スルファートブチル、3-スルホプロピル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル基、4-スルホブチル、5-スルホペンチル、3-スルホペンチル、3-スルフィノブチル、3-ホスフォノプロピル、ヒドロキシエチル、N-メタンスルホニルカルバモイルメチル、2-カルボキシ-2-プロペニル、o-スルホベンジル、p-スルホフェネチル、p-カルボキシベンジル等の各基が挙げられる。

【0047】 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_{13}$  及び  $R_{14}$  で各々、表される低級アルキル基としては例えば、アルキル基として炭素数5以下の直鎖、分岐の基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基などが挙げられる。シクロアルキル基としては例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基などが挙げられる。アルケニル基としては例えば、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基等が挙げられ、アラルキル基としては例えば、ベンジル基、フェネチル基、p-メトキシフェニルメチル基、o-アセチルアミノフェニルエチル基などが挙げられ、アリール基としては置換、非置換のものを含み、例えば、フェニル基、2-ナフチル基、1-ナフチル基、o-トリル基、o-メトキシフェニル基、m-クロロフェニル基、m-ブromoフェニル基、p-トリル基、p-エトキシフェニル基などの基が挙げられ、複素環基としては置換、非置換のものを含み、例えば、2-フリル基、5-メチル-2-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-イミダゾリル基、2-メチル-1-イミダゾリル基、4-フェニル-2-チアゾリル基、5-ヒドロキシ-2-ベンゾチアゾリル基、2-ピリジル基、1-ピロリル基などの基が挙げられる。これらの各基には低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基等)、低級アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基等)、ヒドロキシ基、ハ

ロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アリール基（例えば、フェニル基トリル基、クロロフェニル基等）メルカプト基、低級アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等）等の基が置換できる。

【0048】 $W_1 \sim W_4$ 、 $W_{11} \sim W_{14}$  で各々、示される置換基は具体的には、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基等）、アリール基（単環並びに多環のものを含み、例えば、フェニル基、ナフチル基等）、複素環基（例えば、チエニル、フリル、ピリジル、カルバゾリル、ピロリル、インドリル等の各基）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、ビニル基、アリール基（例えば、フェニル基、*p*-トリル基、*p*-プロモフェニル基等）、トリフルオロメチル基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、*p*-トリルオキシ基等）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、*p*-トリルエンスルホニル基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、ビスカルボキシメチルアミノ基等）、アリール基（例えば、フェニル基、カルボキシフェニル基等）、複素環基（例えば、テトラヒドロフルフリル、2-ピロリジノン-1-イル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、ベンゾイル基等）、ウレイド基（例えば、ウレイド基、3-メチルウレイド基、3-フェニルウレイド基等）、チオウレイド基（例えば、チオウレイド基、3-メチルチオウレイド基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基等）、ヒドロキシ基、スチリル基等が挙げられる。

【0049】これらの基には $R_1$ 等で示される脂肪族基の説明で挙げた基が置換でき、置換されたアルキル基の具体例としては、例えば、2-メトキシエチル、2-ヒドロキシエチル、3-エトキシカルボニルプロピル、2-カルバモイルエチル、2-メタンスルホニルエチル、3-メタンスルホニルアミノプロピル、ベンジル、フェネチル、カルボキメチル、カルボキシエチル、アリル、2-フリルエチル等の各期が挙げられ、置換されたアリール基の具体例としては、例えば、*p*-カルボキシフェニル、*p*-N、N-ジメチルアミノフェニル、*p*-モルフオリノフェニル、*p*-メトキシフェニル、3, 4-ジメトキシフェニル、3, 4-メチレンジオキシフェニル、3-クロロフェニル、*p*-ニトロフェニル等の各基が挙げられ、置換された複素環基の具体例としては、例えば、5-クロロ-2-ピリジル、5-エトキシカルボニル-2-ピリジル、5-カルバモイル-2-ピリジル等の各基が挙げられる。

【0050】 $W_1$ と $W_2$ 、 $W_3$ と $W_4$ 、 $W_{11}$ と $W_{12}$ 、 $W_{13}$ と $W_{14}$ 、 $R_3$ と $W_1$ 、 $R_3$ と $W_2$ 、 $R_{13}$ と $W_{11}$ 、 $R_{13}$ と $W_{12}$ 、 $R_4$ と $W_3$ 、 $R_4$ と $W_4$ 、 $R_{14}$ と $W_{13}$ 、 $R_{14}$ と $W_{14}$ の間が各々、互いに連結して形成することができる縮合環としては、例えば、5員、6員の飽和又は不飽和の縮合炭素環が挙げられる。これらの縮合環上には任意の位置に置換することができ、これら置換される基としては前述の脂肪族基に置換できる基で説明した基が挙げられる。

【0051】前記一般式(2a)～(2d)に於て、 $L_1 \sim L_9$ 、 $L_{11} \sim L_{15}$ で示されるメチン基は各々、独立に置換もしくは未置換メチン基を表す。置換される基の具体例としては、置換もしくは無置換の、低級アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、*i*so-プロピル基、ベンジル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフトキシ基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、*p*-トリル基、*o*-カルボキシフェニル基等）、 $-N(V_1, V_2)$ 、 $-SR$ 又は複素環基（例えば、2-チエニル基、2-フリル基、N、N'-ビス(メトキシエチル)バルビツール酸基等)を表す。ここでRは前述したような低級アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、 $V_1$ と $V_2$ は各々、置換もしくは無置換の、低級アルキル基又はアリール基を表し、 $V_1$ と $V_2$ とは互いに連結して5員又は6員の含窒素複素環を形成することもできる。また、メチン基はお互いに隣接するメチン基同士、或いは一つ隔たったメチン基と互いに連結して5員又は6員環を形成することができる。

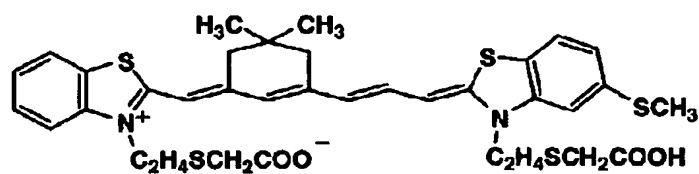
【0052】前記一般式(2a)～(2d)で示される化合物に於て、カチオン或いはアニオンの電荷を有する基が置換されている場合には各々、分子内の電荷が相殺するように当量のアニオン或いはカチオンで対イオンが形成される。例えば、 $X_1$ 、 $X_{11}$ で各々、示される分子内の電荷を相殺するのに必要なイオンに於いてカチオンの具体例としては、プロトン、有機アンモニウムイオン（例えば、トリエチルアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等の各イオン）、無機カチオン（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等の各カチオン）が挙げられ、酸アニオンの具体例としては例えば、ハロゲンイオン（例えば塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン等）、*p*-トリルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、4フッ化ホウ素イオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。

【0053】以下に、上記一般式(2a)～(2d)で表される感光色素の代表的なものを示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない

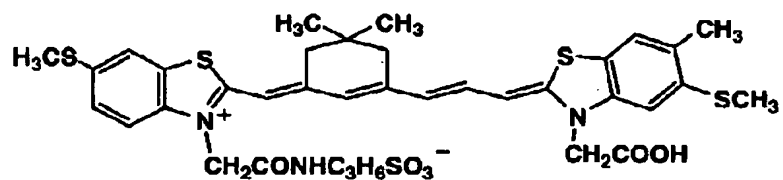
【0054】

【化10】

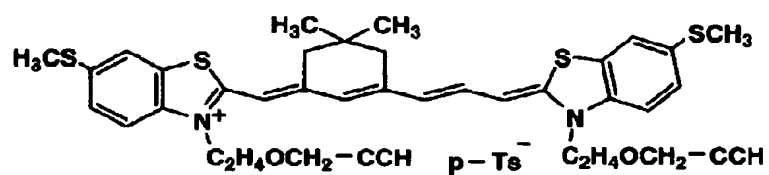
No.1



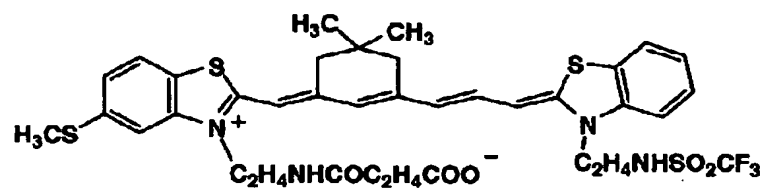
No.2



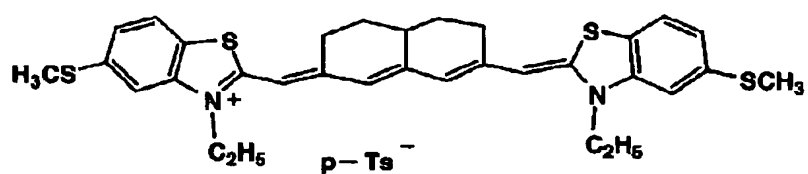
No.3



No.4



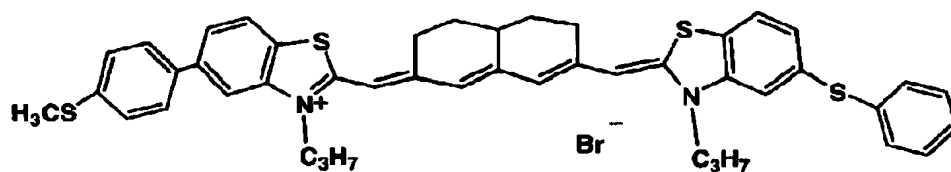
No.5



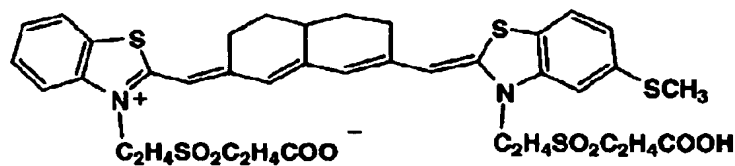
【0055】

【化11】

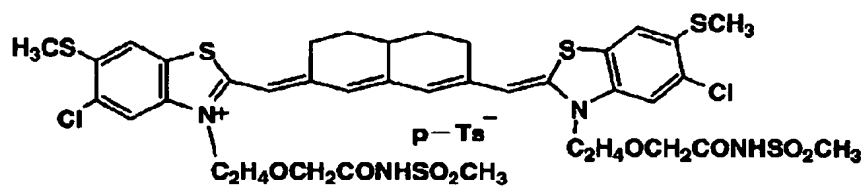
No.6



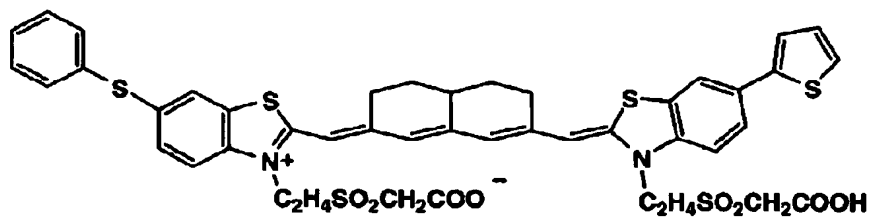
No.7



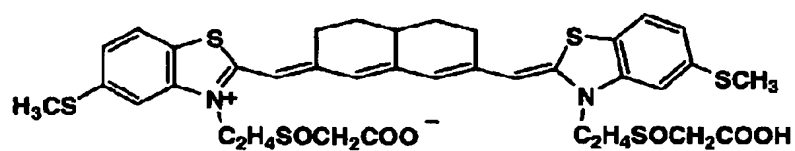
No.8



No.9



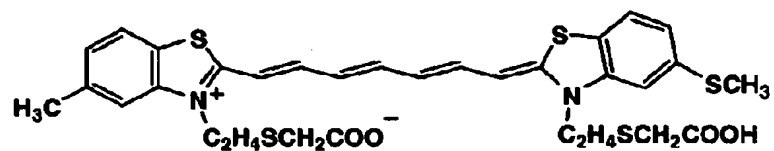
No.10



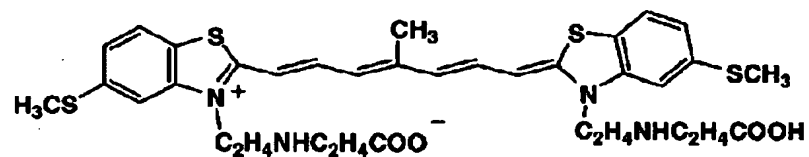
【0056】

【化12】

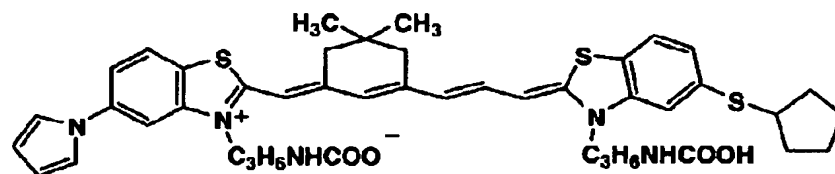
No.11



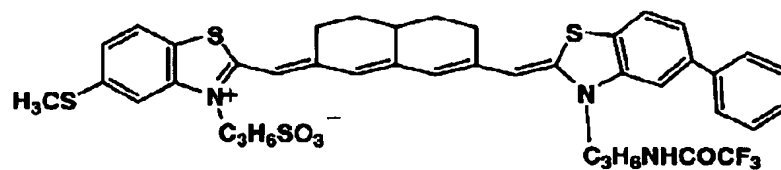
No.12



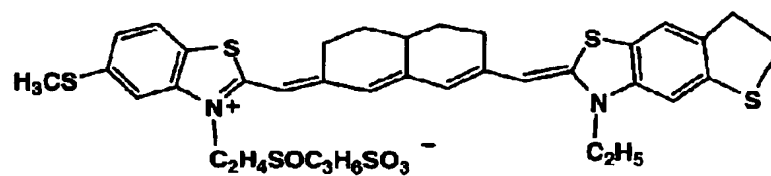
No.13



No.14



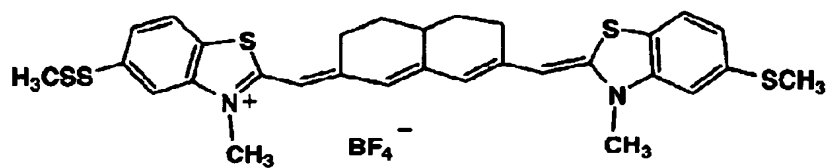
No.15



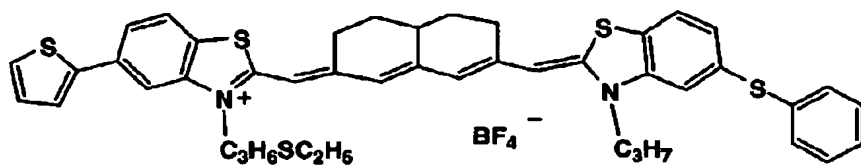
【0057】

【化13】

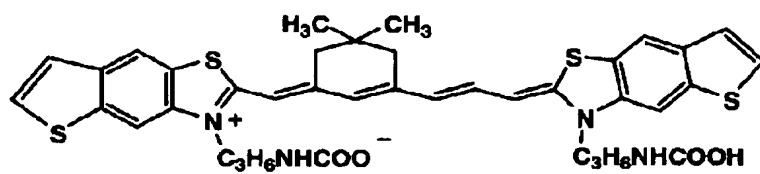
No.16



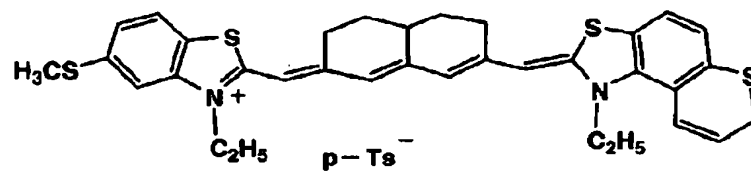
No.17



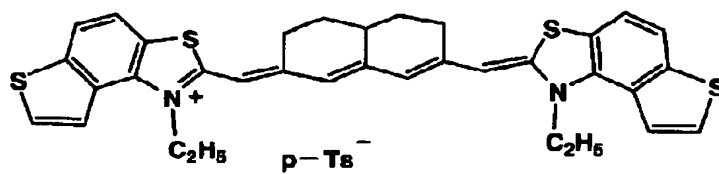
No.18



No.19



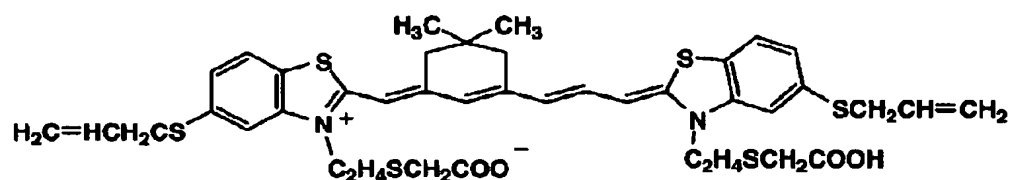
No.20



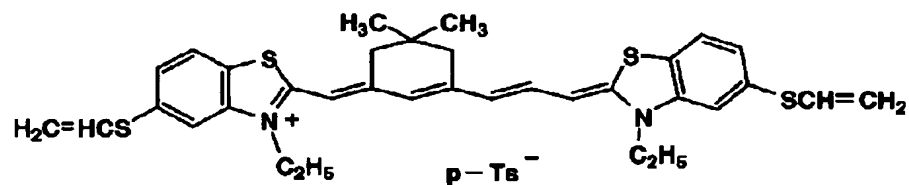
【0058】

【化14】

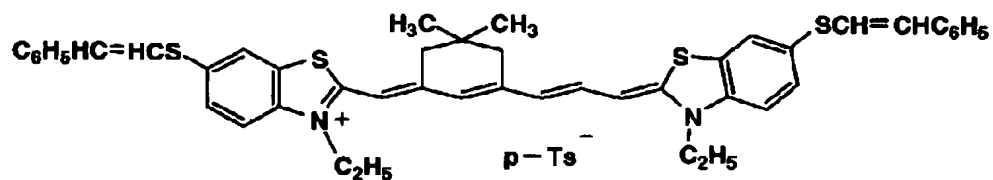
## No.21



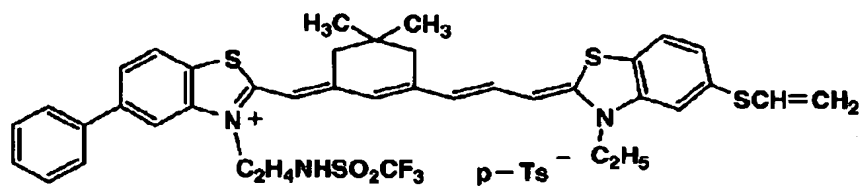
## No.22



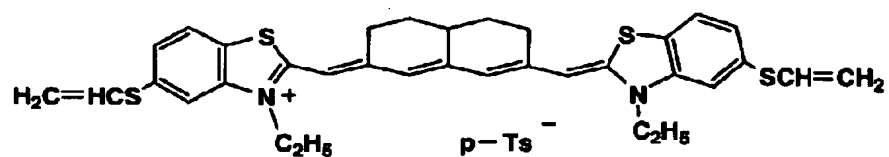
## No.23



## No.24



## No.25

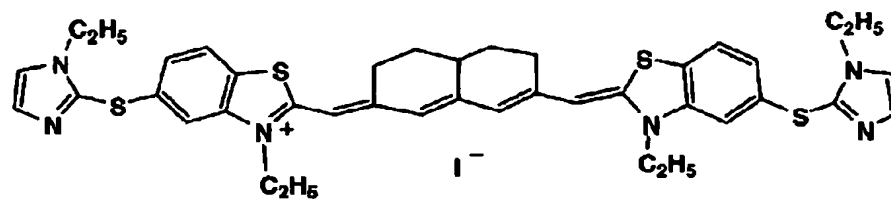


【0059】

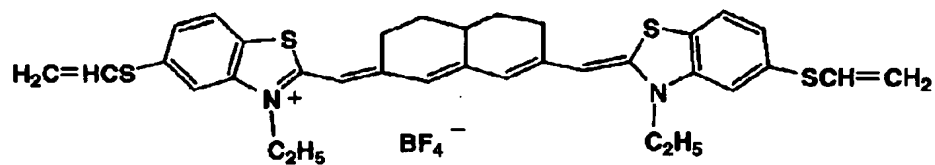
【化15】



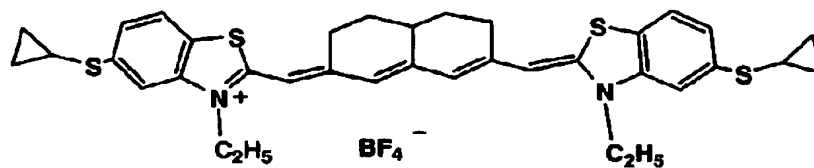
No.26



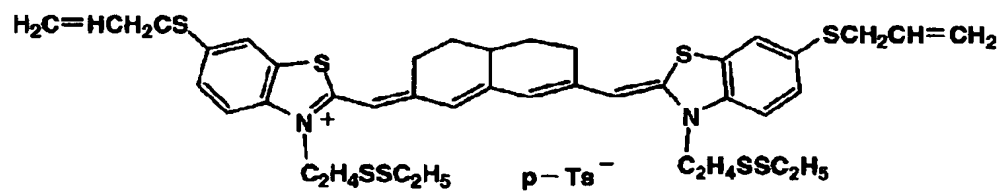
No.27



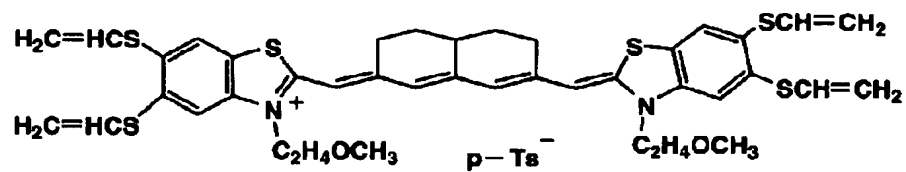
No.28



No.29



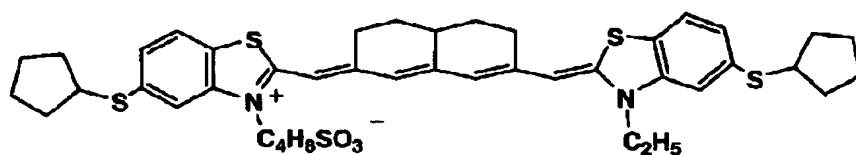
No.30



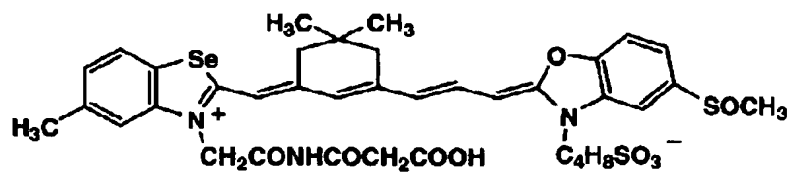
【 0 0 6 0 】

【 化 1 6 】

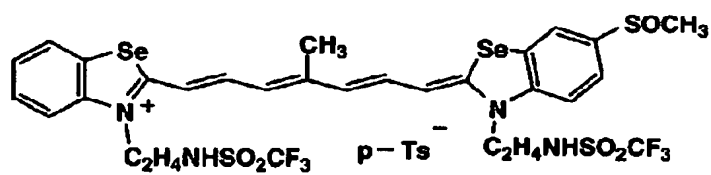
No.31



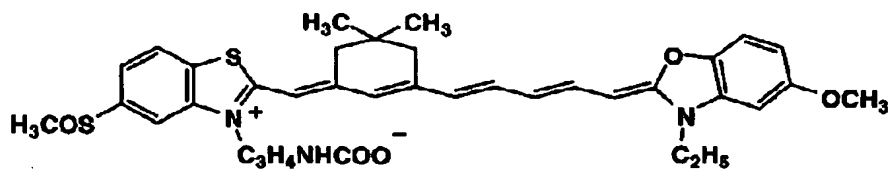
No.32



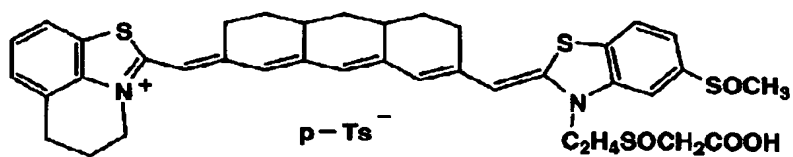
No.33



No.34



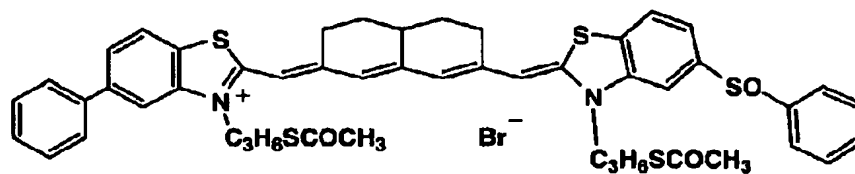
No.35



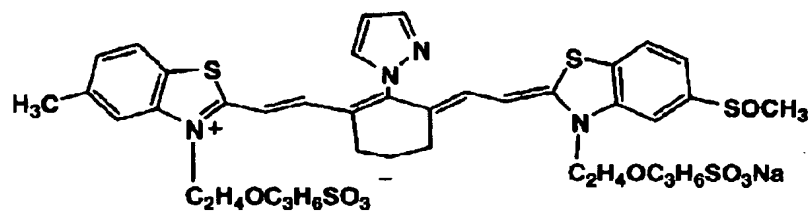
【0061】

【化17】

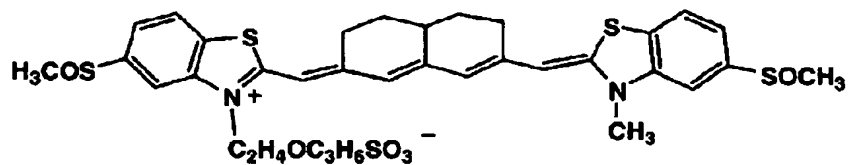
No.36



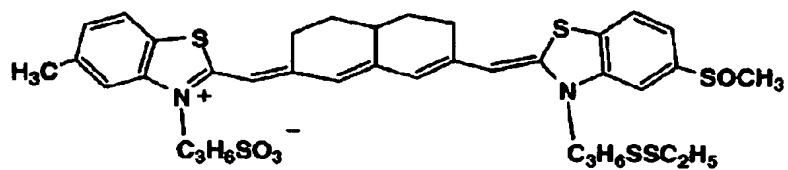
No.37



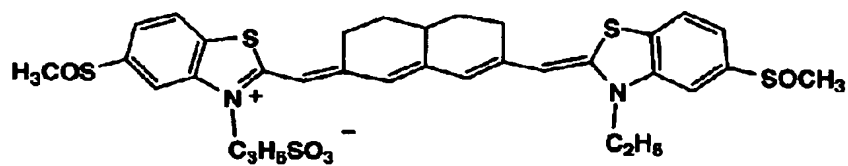
No.38



No.39



No.40



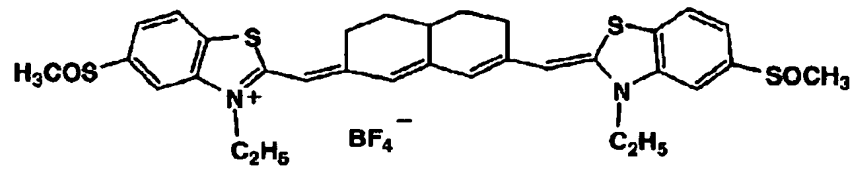
【0062】

【化18】

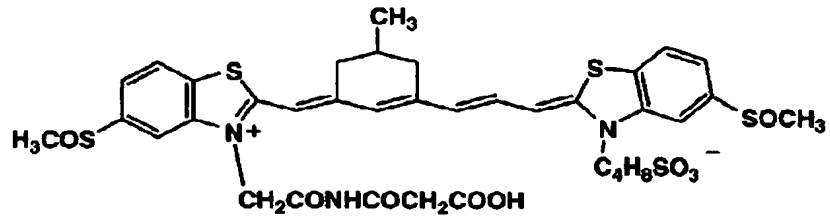
35

36

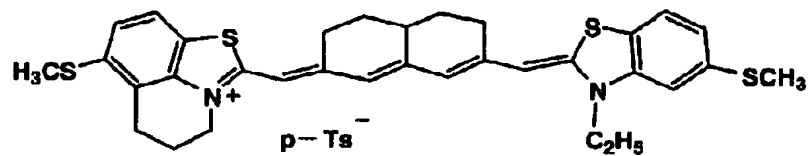
No.41



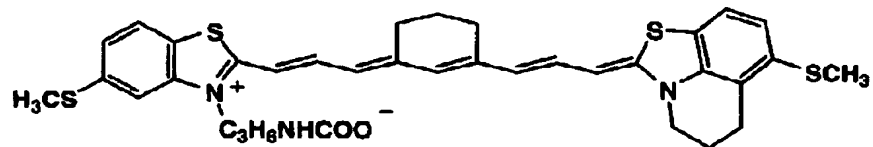
No.42



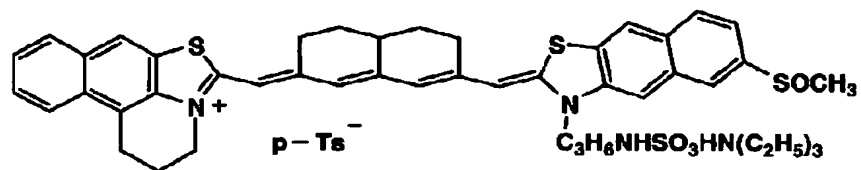
No.43



No.44



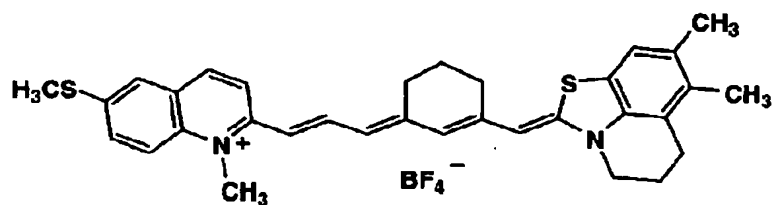
No.45



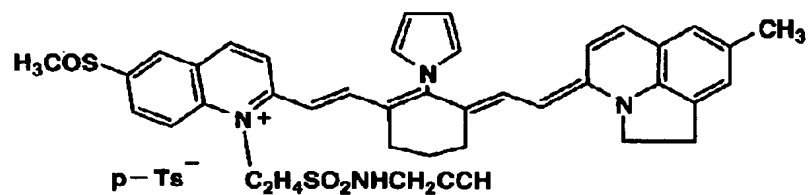
37

38

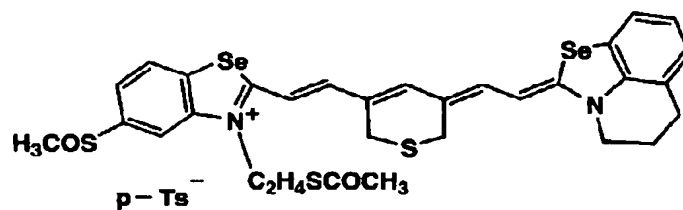
No.46



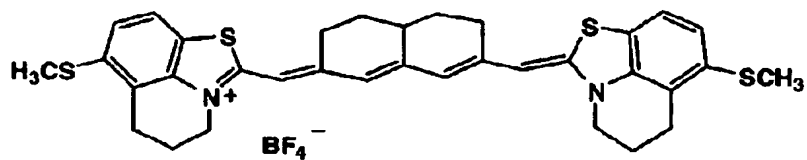
No.47



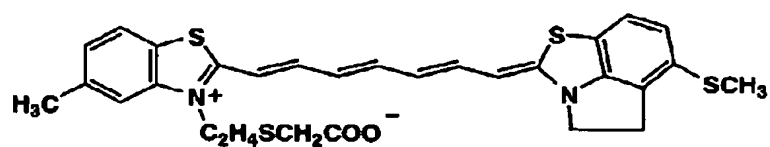
No.48



No.49



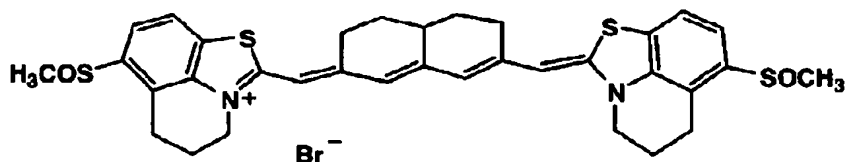
No.50



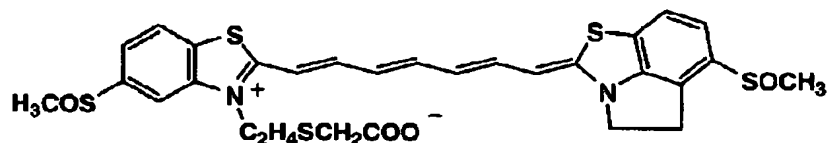
【0064】

【化20】

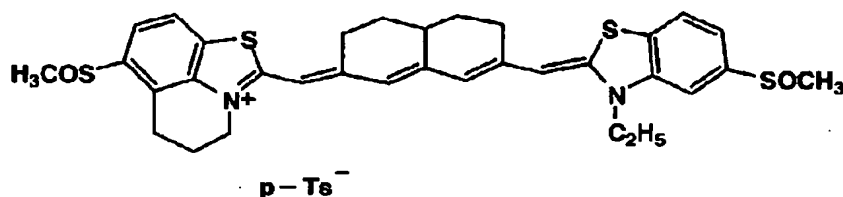
## No.51



## No.52



## No.53



【0065】上記の赤外感光色素は、例えばエフ・エム・ハーマー著、The Chemistry of Heterocyclic Compounds第18巻、The Cyanine Dyes and Related Compounds (A. Weissberg ed. Interscience社刊、New York 1964年)、特開平3-138638号、同10-73900号、特表平9-510022号、米国特許第2734900号、英国特許第774779号明細書、特願平10-269843号、特願平11-58686号明細書に記載の方法によって合成することができる。

【0066】本発明において感光色素は単独で用いてもよいが、2種以上の感光色素を組み合わせて用いることもできる。感光色素は単独で用いた場合、及び組み合わせた場合には、合計でハロゲン化銀1モル当たり各々、 $1 \times 10^{-6}$  モル～ $5 \times 10^{-3}$  モル、好ましくは $1 \times 10^{-5}$  モル～ $2.5 \times 10^{-3}$  モル、更に好ましくは $4 \times 10^{-6}$  モル～ $1 \times 10^{-3}$  モルの割合でハロゲン化銀乳剤中に含有される。本発明において感光色素を2種以上組み合わせて用いるとき、感光色素は任意の割合でハロゲン化銀乳剤中に含有できる。

【0067】本発明の感光色素は、直接乳剤中へ所謂固体分散といわれる方法で分散することができる。また、

これらはまず適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロパノール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤へ添加することもできる。溶解に超音波を使用することもできる。また、この感光色素の添加方法としては米国特許第3,469,987号などに記載のごとき、色素を揮発性の有機溶媒に溶解し、該溶液を親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24185号などに記載のごとき、水不溶性色素を溶解することなしに水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤へ添加する方法；米国特許第3,822,135号に記載のごとき、界面活性剤に色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法；特開昭51-74624号に記載のごとき、長波長側にシフトさせる化合物を用いて溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法；特開昭50-80826号に記載のごとき、色素を実質的に水を含まない酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法などが好ましく用いられる。その他、乳剤への添加には米国特許第2,912,343号、同第3,342,605号、同第2,996,287号、同第3,429,835号などに記載の方法を用いる事ができる。

【0068】また上記感光色素は適当な支持体上に塗布される前にハロゲン化銀乳剤中に一様に分散してよい

が、勿論ハロゲン化銀乳剤の調製のどの過程においても分散することができる。

【0069】本発明の感光色素を2種以上組み合わせる場合、感光色素はそれぞれ独立して、またはあらかじめ混合して上記のごとき方法によりハロゲン化銀乳剤中に分散できる。本発明の感光色素とともに、強色増感を目的として可視域に吸収を持つ色素や、それ自身分光増感作用を持たない色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組み合わせ及び強色増感を示す物質はリサーチ・ディスクロージャ (Research Disclosure) 176 巻 17643 (1978年12月発行) 第23頁IVのJ項、或いは特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号、特開平3-15049号、特開昭62-123454号に記載されている。

【0070】又、これらをハロゲン化銀 (乃至、ハロゲン化銀乳剤中ではなく) ハロゲン化銀と有機銀塩が混合され接触状態にあるハロゲン化銀-有機銀塩分散液を含有する熱現像感光層中に添加してもよく、その場合、熱現像感光層塗布液中に、分光増感色素を適当な溶解し添加する。添加のタイミングは、どの段階で添加しても良いが、一般的にはハロゲン化銀乳剤を含有する有機銀塩分散液を調製した後から塗布前までの期間に添加するのが生産上は便利である。この場合も、本発明にかかわる分光増感色素は単独のみでなく幾つか組み合わせて添加してもよいし、又前記強色増感を示す物質と併用してもよい。又上記のように色素が溶解しない溶媒中に分散されたいわゆる固体分散状態で添加してもよい。

【0071】本発明において有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖 (炭素原子数10~30、好ましくは15~25) の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環が好ましい。配位子が、4.0~10.0の銀イオンに対する総安定度定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。好適な銀塩の例は、Research Disclosure 第17029及び29963に記載されており、次のものがある：有機酸の塩 (例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩)；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩 (例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等)；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体 (例えば、アルデヒド類 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等) とヒドロキシ置換酸類 (例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸) とのポリマー反応生成物の銀錯体)、チオン類の銀塩又は錯体 (例え

ば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン)、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；及びメルカプタン類の銀塩。これらの中好ましい銀源は長鎖カルボン酸銀塩であり、ベヘン酸銀、ステアリン酸、パルミチン酸、アラキドン酸等である。有機銀塩の好ましい塗布銀量として  $3 \text{ g/m}^2$  以下で含有せしめる。更に好ましくは  $2 \text{ g/m}^2$  以下である。

【0072】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。

【0073】本発明の熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀は、シングルジェットもしくはダブルジェット法などの写真技術の分野で公知の任意の方法により、例えばアンモニア法乳剤、中性法、酸性法等のいずれかの方法でも調製できる。この様に予め調製し、次いで本発明の他の成分と混合して本発明に用いる組成物中に導入することが出来る。この場合に感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の接触を充分に行わせるため、例えば感光性ハロゲン化銀を調製するときの保護ポリマーとして米国特許第3,706,564号、同第3,706,565号、同第3,713,833号、同第3,748,143号、英国特許第1,362,970号各明細書に記載されたポリビニルアセタール類などのゼラチン以外のポリマーを用いる手段や、英国特許第1,354,186号明細書に記載されているような感光性ハロゲン化銀乳剤のゼラチンを酵素分解する手段、又は米国特許第4,076,539号明細書に記載されているように感光性ハロゲン化銀粒子を界面活性剤の存在下で調製することによって保護ポリマーの使用を省略する手段等の各手段を適用することが出来る。

【0074】ハロゲン化銀は、光センサーとして機能するものであり、画像形成後の白濁を低く抑える為又、良好な画質を得るために粒子サイズが小さいものが好ましい。平均粒子サイズで  $0.1 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.01 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、特に  $0.02 \mu\text{m} \sim 0.08 \mu\text{m}$  が好ましい。又、ハロゲン化銀の形状としては特に制限はなく、立方体、八面体の所謂正常晶や正常晶でない球状、棒状、平板状等の粒子がある。又ハロゲン化銀組成としても特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。

【0075】ハロゲン化銀の量はハロゲン化銀及び後述

の有機銀塩の総量に対し 50% 以下好ましくは 25% ~ 0.1%, 更に好ましくは 15% ~ 0.1% の間である。

【0076】本発明の熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀は又、英国特許第 1, 447, 454 号明細書に記載されている様に、有機銀塩を調製する際にハライドイオン等のハロゲン成分を有機銀塩形成成分と共存させこれに銀イオンを注入する事で有機銀塩の生成とほぼ同時に生成させることも出来る。

【0077】更に他の方法としては、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液、又は有機銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。このようにして形成されたハロゲン化銀は有機銀塩と有効に接触しており好ましい作用を呈する。ハロゲン化銀形成成分とは有機銀塩と反応して感光性ハロゲン化銀を生成しうる化合物であり、どのような化合物がこれに該当し有効であるかは次のごとき簡単な試験で判別する事が出来る。即ち、有機銀塩と試験されるべき化合物を混入し必要ならば加熱した後に X 線回折法によりハロゲン化銀に特有のピークがあるかを調べるものである。かかる試験によって有効であることが確かめられたハロゲン化銀形成成分としては、無機ハロゲン化物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については米国特許第 4, 009, 039 号、同第 3, 457, 075 号、同第 4, 003, 749 号、英国特許第 1, 498, 956 号各明細書及び特開昭 53-27027 号、同 53-25420 号各公報に詳説されるが以下にその一例を示す。

【0078】(1) 無機ハロゲン化物：例えば  $MX_n$  で表されるハロゲン化物（ここで M は、H、 $NH_4$ 、及び金属原子を表し、n は M が H 及び  $NH_4$  の時は 1 を、M が金属原子の時はその原子価を表す。金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、水銀、錫、アンチモン、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、セリウム等がある。）。又、臭素水などのハロゲン分子も有効である。

【0079】(2) オニウムハライド類：例えばトリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドの様な第 4 級アンモニウムハライド、テトラエチルフォスフォニウムブロマイドの様な第 4 級フォスフォニウムハライド、トリメチルスルフォニウムアイオダイドの様な第 3 級スルフォニウムハライドがある。

【0080】(3) ハロゲン化炭化水素類：例えばヨードフォルム、ブロモフォルム、四塩化炭素、2-ブロム

-2-メチルプロパン等。

【0081】(4) N-ハロゲン化合物：例えば N-クロロ琥珀酸イミド、N-ブロム琥珀酸イミド、N-ブロムフタルイミド、N-ブロムアセトアミド、N-ヨード琥珀酸イミド、N-ブロムフタラゾン、N-ブロムオキサゾリノン、N-クロロフタラゾン、N-ブロムアセトアニリド、N、N-ジブロモベンゼンスルホンアミド、N-ブロモ-N-メチルベンゼンスルホンアミド、1, 3-ジブロモ-4, 4-ジメチルヒダントイン、N-ブロモウラゾール等。

【0082】(5) その他のハロゲン含有化合物：例えば、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロム酢酸、2-ブロムエタノール、ジクロロベンゾフェノン等がある。

【0083】これらのハロゲン化銀形成成分は有機銀塩に対して化学量論的には少量用いられる。通常、その範囲は有機銀塩 1 モルに対し 0.001 モル乃至 0.7 モル、好ましくは 0.03 モル乃至 0.5 モルである。ハロゲン化銀形成成分は上記の範囲で 2 種以上併用されてもよい。又、これらの方法により形成されたハロゲン化銀は上記のように別途調製されたハロゲン化銀と併用してもよい。この反応は後述する結合剤として使用されるポリマーの存在下に行われることが好ましい。この際のポリマーの使用量は有機銀塩 1 重量部当たり 0.01 乃至 100 重量部、好ましくは 0.1 乃至 10 重量部である。

【0084】本発明においては、本発明に係る化合物による分光増感に加えて、従来知られている下記の化学増感を行うことができ、化学増感の工程の条件、例えば pAg、温度、時間等については当業界で一般に行われている条件で行うことができる。

【0085】上記した各種の方法によって調製される感光性ハロゲン化銀は、例えば含硫黄化合物、金化合物、白金化合物、パラジウム化合物、銀化合物、錫化合物、クロム化合物又はこれらの組み合わせによって化学増感する事が出来る。この化学増感の方法及び手順については、例えば米国特許第 4, 036, 650 号、英国特許第 1, 518, 850 号各明細書、特開昭 51-22430 号、同 51-78319 号、同 51-81124 号各公報に記載されている。又、二酸化チオ尿素およびアスコルビン酸等の還元剤を用いた還元増感、あるいは硝酸銀のような水溶性銀塩を用いた、いわゆる銀熟成のような還元増感技術も用いることができる。

【0086】又ハロゲン化銀形成成分により有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する際に、米国特許第 3, 980, 482 号明細書に記載されているように、増感を達成するために低分子量のアミド化合物を共存させてもよい。

【0087】又、これらの感光性ハロゲン化銀には、照度不軌や、階調調整の為に元素周期律表の 6 族から 11



族に属する金属、例えばRh、Ru、Re、Ir、Os、Fe等のイオン、その錯体又は錯イオンを含有させることが出来る。特に錯イオンとして添加するのが好ましく、例えば照度不軌のために $\text{IrCl}_6^{2-}$ 等のIr錯イオンを添加してもよい。これらの金属のイオン又は錯体イオンは一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。これらの金属のイオン又は錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0088】これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に亘って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に粒子内に分布をもたせて含有させることもできる。

【0089】これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドーピングしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0090】本発明の熱現像感光材料には還元剤を内蔵させる。好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同第3,773,512号、同第3,593,863号、及びResearch Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものがある。

【0091】アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物

(例えば、2-ヒドロキシピペリジノ-2-シクロヘキセノン)；還元剤の前駆体としてアミノリダクトン類(reductones)エステル(例えば、ピペリジノヘキソースリダクトンモノアセテート)；N-ヒドロキシ尿素誘導体(例えば、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素)；アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類(例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン)；ホスファーアミドフェノール類；ホスファーアミドアニリン類；ポリヒドロキシベンゼン類(例えば、ヒドロキノン、t-ブチル-ヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン及び(2,5-ジヒドロキシ-フェニル)メチルスルホン)；スルフヒドロキシサム酸類(例えば、ベンゼンスルフヒドロキシサム酸)；スルホンアミドアニリン類(例えば、4-(N-メタンスルホンアミド)アニリン)；2-テトラゾリルチオヒドロキノン類(例えば、2-メチル-5-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)ヒドロキノン)；テトラヒドロキノキサリン類(例えば、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン)；アミドオキシム類；アジン類(例えば、脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ)；ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ；リダクトン及び／又はヒドラジン；ヒドロキシサム酸類；アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ； $\alpha$ -シアノフェニル酢酸誘導体；ビス- $\beta$ -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ；5-ピラズロン類；スルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオン等；クロマン；1,4-ジヒドロピリジン類(例えば、2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジン)；ビスフェノール類(例えば、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルフェニル)メタン、(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン、1,1,5,5-テトラキス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2,4-エチルペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルフェニル)プロパンビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,5-エチリデン-ビス(2-t-ブチル-6-メチル)フェノール、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体及び3-ピラゾリドン類。

【0092】本発明の熱現像感光材料に好適なバイнда

一は透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。親水性でも非親水性でもよい。しかしながら、これらのバインダーの中でも特に好ましいのは、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルブチラールのような非水溶性のポリマーであり、この中で熱現像感光層に用いる特に好ましいポリマーとしてはポリビニルアセタール類があげられ、その中でも特に好ましいのはポリビニルブチラールであり、保護層バックコート層として特に好ましいポリマーとしてはセルロースアセテート及びセルロースアセテートブチレートがあげられる。

【0093】本発明においては、感光性層のバインダー量が  $1.5 \sim 6 \text{ g/m}^2$  であることが好ましい。さらに好ましくは  $1.7 \sim 5 \text{ g/m}^2$  である。  $1.5 \text{ g/m}^2$  未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用にたえない場合がある。

【0094】本発明においては、感光性層側にマット剤を含有することが好ましく、本発明の寸法の繰り返し精度を高めるには、ポリマーマット剤又は無機マット剤を熱現像感光層側の全バインダーに対し、重量比で  $0.5 \sim 10\%$  含有することが好ましい。

【0095】本発明において用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイス特許第330、158号等に記載のシリカ、仏国特許第1、296、995号等に記載のガラス粉、英国特許第1、173、181号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩、等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第2、322、037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625、451号や英国特許第981、198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイス特許第330、158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第3、079、257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3、022、16

9号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マット剤を用いることができる。

【0096】マット剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。マット剤の大きさはマット剤の体積を球形に換算したときの直径で表される。本発明においてマット剤の粒径とはこの球形換算した直径のことを示すものとする。

【0097】本発明に用いられるマット剤は、平均粒径が  $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  であることが好ましく、更に好ましくは  $1.0 \mu\text{m} \sim 8.0 \mu\text{m}$  である。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、 $50\%$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは  $40\%$ 以下であり、特に好ましくは  $30\%$ 以下となるマット剤である。

【0098】ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

【0099】

$(\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$

本発明に係るマット剤は任意の構成層中に含むことができるが、本発明の目的を達成するために好ましくは感光性層以外の構成層であり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層である。

【0100】本発明に係るマット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であつてもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマット剤を噴霧する方法を用いてもよい。また複数の種類のマット剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【0101】本発明の熱現像感光材料には、色調剤を添加することが好ましい。好適な色調剤の例は Research Disclosure 第17029号に開示されており、次のものがある。

【0102】イミド類（例えば、フタルイミド）；環状イミド類、ピラゾリンー5-オン類、及びキナゾリノン（例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリンー5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2，4-チアゾリジンジオン）；ナフタールイミド類（例えば、N-ヒドロキシ-1，8-ナフタールイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトのヘキサメトリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例えば、3-メルカプト-1，2，4-トリアゾール）；N-（アミノメチル）アリアルジカルボキシイミド類（例えば、N-（ジメチルアミノメチル）フタルイミド）；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム（isothionium）誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ（例えば、N，N'-ヘキサメチレン（1-カルバモイル-3，5-ジメチルピラゾール）、1，8-（3，6-ジオキサオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）、及び2-（トリプロモメチルスルホニル）ベンゾチアゾールの組み合わせ）；フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩（例えば、4-（1-ナフチル）フタラジノン、6

ーククロフタラジノン、5, 7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン) ; フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ (例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン+p-トリスルホン酸ナトリウム) ; フタラジンとフタル酸の組み合わせ ; フタラジン (フタラジンの付加物を含む) とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物 (例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物) から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ ; キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体 ; ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類 (例えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン) ; ピリミジン類及び不斉-トリアジン類 (例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン)、及びテトラアザペンタレン誘導体 (例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン)。好ましい色調剤としてはフタラゾン又はフタラジンとフタル酸の組み合わせである。

【0103】熱現像感光材料に用いる支持体の素材としては各種高分子材料、ガラス、ウール布、コットン布、紙、金属 (例えばアルミニウム) 等が挙げられるが、情報記録材料としての取り扱い上は可撓性のあるシート又はロールに加工できるものが好適である。従って本発明の熱現像感光材料における支持体としては、プラスチックフィルム (例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、セルローストリアセテートフィルム又はポリカーボネートフィルム等) が好ましく、本発明においては2軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。支持体の厚みとしては50~300 $\mu$ m程度、好ましくは70~180 $\mu$ mである。

【0104】本発明においては帯電性を改良するために金属酸化物および/または導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バック層、感光性層と下引の間の層などに含まれる。本発明においては米国特許5, 244, 773号カラム14~20に記載された導電性化合物が好ましく用いられる。

【0105】感光層、保護層及びバックコート層等本発明の感光材料上に必要な各層を塗設する方法に特に制限はなく、従来知られている、エアナイフコーティング、ディップコーティング、バーコーティング、カーテンコーティング、ホッパーコーティングなどの方法を用いることができる。又、これらの層を2層以上同時に塗布し

てもよい。塗布液の溶媒としてはMEK、酢酸エチル、トルエンの様な有機溶媒が好ましく用いられる。

【0106】本発明の熱現像感光材料は支持体上に少なくとも一層の感光性層を有している。支持体の上に感光性層のみを形成しても良いが、感光性層の上に少なくとも1層の非感光性層を形成することが好ましい。感光性層に通過する光の量又は波長分布を制御するために感光性層と同じ側又は反対側にフィルター層を形成しても良いし、感光性層に染料又は顔料を含ませても良い。染料としては特願平7-11184号の化合物が好ましい。感光性層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層/低感層又は低感層/高感層にしても良い。各種の添加剤は感光性層、非感光性層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。本発明の熱現像感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。

【0107】本発明の熱現像感光材料には本発明に係わる赤外分光増感色素の他にも、特公昭48-42172号、同51-9609号、同55-39818号、特開昭62-284343号、特開平2-105135号に記載されたチアカルボシアニン類、赤外半導体レーザー光源に対しては特開昭59-191032号、特開昭60-80841号に記載されたトリカルボシアニン類、特開昭59-192242号、特開平3-67242号の一般式(IIIa)、一般式(IIIb)に記載された4-キノリン核を含有するジカルボシアニン類など赤外領域に分光増感作用を有する色素を併用して用いる事ができる。

【0108】本発明の熱現像感光材料は、好ましくはモノシート型 (画像形成するために供与した材料は全て観察される画像シートとして完成される型) 熱現像感光材料である。感材中の分光増感色素の種類によって露光用レーザー光の波長が必要に応じて変更することができる。

【0109】また、本発明の赤外レーザー露光用熱現像感光材料の露光は、赤外半導体レーザー (780nm、820nm) が好ましく用いられるが、赤外半導体レーザー露光の波長が750nm以上、さらに好ましくは800nm以上であるとよい。

【0110】本発明において、露光はレーザー走査露光により行うことが好ましいが、感光材料の露光面と走査レーザー光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機を用いることが好ましい。

【0111】ここで、「実質的に垂直になることがない」とはレーザー走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは55度以上88度以下、より好ましくは60度以上86度以下、更に好ましくは65度以上84度以下、最も好ましくは70度以上82度以下であることをいう。

【0112】レーザー光が、感光材料に走査されるとき  
の感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましく  
は $200\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下である。  
これは、スポット径が小さい方がレーザー入射角度  
の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。

【0113】なお、ビームスポット直径の下限は $10\mu\text{m}$   
である。このようなレーザー走査露光を行うことにより  
干渉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣  
化を減じることが出来る。

【0114】また、本発明における露光は縦マルチである  
走査レーザー光を発するレーザー走査露光機を用いて  
行うことも好ましい。縦単一モードの走査レーザー光に  
比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。

【0115】縦マルチ化するには、合波による、戻り光  
を利用する、高周波重畳をかける、などの方法がよい。  
なお、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味  
し、通常露光波長の分布が $5\text{nm}$ 以上、好ましくは $10\text{nm}$   
以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に  
制限はないが、通常 $60\text{nm}$ 程度である。

【0116】加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能  
する）と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を  
生成する。この反応過程は、外部から水等の処理液の供  
給なしに進行する。

【0117】本発明の熱現像感光材料は常温で安定である  
が、露光後高温（例えば、 $80^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ ）に加熱  
することで、有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元  
剤との間の酸化還元反応を通じて露光部に銀を生成する  
ことで現像される。加熱温度としては $80^\circ\text{C}$ 以上 $200^\circ\text{C}$   
 $^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、さらに好ましいのは $100^\circ\text{C}$ 以上 $150^\circ\text{C}$   
 $^\circ\text{C}$ 以下である。加熱温度が $80^\circ\text{C}$ 以下では短時間に  
十分な画像濃度が得られず、又 $200^\circ\text{C}$ 以上ではバイン  
ダーが熔融し、ローラーへの転写など、画像そのものだけ  
でなく搬送性や、現像機等へも悪影響を及ぼす。

【0118】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明す  
るが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0119】実施例 1

（支持体の作製）濃度 $0.160$ （コニカ（株）製デン  
シトメータ PDA-65）に青色着色した、厚み $175\mu\text{m}$   
の PET フィルムの両面に  $8\text{w}/\text{m}^2 \cdot \text{分}$  のコロナ  
放電処理を施した。

【0120】〔感光性乳剤 A の調製〕

（感光性ハロゲン化銀乳剤 A の調製）水 $900\text{ml}$ 中に  
平均分子量 $10$ 万のオセインゼラチン $7.5\text{g}$ 及び臭化  
カリウム $10\text{mg}$ を溶解して温度 $35^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}$ を $3.0$   
に合わせた後、硝酸銀 $74\text{g}$ を含む水溶液 $370\text{ml}$ と  
（ $98/2$ ）のモル比の臭化カリウムと沃化カリウム及  
び塩化イリジウムを銀 $1$ モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モル含む  
水溶液 $370\text{ml}$ を  $\text{pAg} 7.7$ に保ちながらコントロ  
ールドダブルジェット法で $10$ 分間かけて添加した。そ

の後 $4$ -ヒドロキシ- $6$ -メチル- $1, 3, 3a, 7$ -  
テトラザインデン $0.3\text{g}$ を添加し  $\text{NaOH}$ で  $\text{pH}$ を $5$   
に調整して平均粒子サイズ $0.06\mu\text{m}$ 、粒子サイズ  
の変動係数 $12\%$ 、 $[100]$ 面比率 $87\%$ の立方体沃臭  
化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いてハ  
ロゲン化銀粒子を凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエ  
タノール $0.1\text{g}$ を加え、 $\text{pH} 5.9$ 、 $\text{pAg} 7.5$ に  
調整して、感光性ハロゲン化銀乳剤 A を得た。

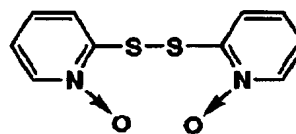
【0121】〈Em-1〉上記感光性ハロゲン化銀乳剤  
A を所定量分割し、化学増感を施しないで、ハロゲン化  
銀粒子を得た。

【0122】〈Em-2〉上記感光性ハロゲン化銀乳剤  
A を所定量分割し、 $55^\circ\text{C}$ に昇温して、化合物 A を $5 \times 10^{-5}$   
モル添加した。引き続きチオシアン酸アンモニウム  
 $7 \times 10^{-5}$ モル、塩化金酸 $5.3 \times 10^{-5}$ モルを加え  
た。また、沃化銀微粒子 $0.3$ モル%を添加した。 $100$   
分間熟成した後に $38^\circ\text{C}$ に冷却して化学増感を終了  
し、ハロゲン化銀粒子を得た。尚、添加量は  $\text{Ag} \times 1$ モ  
ル当たりとして添加した。

【0123】

〔化 21〕

化合物 A



【0124】（粉末有機銀塩の調製） $4720\text{ml}$ の純  
水にベヘン酸 $111.4\text{g}$ 、アラキジン酸 $83.8\text{g}$ 、  
ステアリン酸 $54.9\text{g}$ を $80^\circ\text{C}$ で溶解した。次に高速  
で攪拌しながら $1.5\text{M}$ の水酸化ナトリウム水溶液 $540.2\text{ml}$   
を添加し濃硝酸 $6.9\text{ml}$ を加えた後、 $55^\circ\text{C}$   
に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。上記の有機  
酸ナトリウム溶液の温度を $55^\circ\text{C}$ に保ったまま、Em-  
1、Em-2（それぞれ銀 $0.038$ モルを含む）それ  
ぞれと純水 $450\text{ml}$ を添加し $5$ 分間攪拌した。次に $1$   
 $\text{M}$ の硝酸銀溶液 $760.6\text{ml}$ を $2$ 分間かけて添加し、  
さらに $20$ 分攪拌し、濾過により水溶性塩類を除去し  
た。その後、濾液の電導度が $2\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで脱  
イオン水による水洗、濾過を繰り返し、遠心脱水を実施  
した後、重量減がなくなるまで加熱した窒素気流下乾燥  
を行い、粉末有機銀塩それぞれ B-1、B-2 を得た。

【0125】（感光性乳剤分散液の調製）ポリビニル  
チラール粉末（Monsanto 社 Butvar B-79） $14.57\text{g}$ をメチルエチルケトン $1457\text{g}$   
に溶解し、ディゾルバー型ホモジナイザにて攪拌しな  
がら上記の粉末有機銀塩 $500\text{g}$ を徐々に添加して十分に  
混合した。その後 $1\text{mmZr}$ ビーズ（東レ製）を $80\%$   
充填したメディア型分散機（Gettzmänn 社製）  
にて周速 $13\text{m}$ 、ミル内滞留時間 $0.5$ 分間にて分散を

行ない感光性乳剤分散液 B-1 及び B-2 を調製した。

【0126】〔感光層塗布液 C-1 の調製〕前記感光性乳剤分散液 B-1 を 500 g 用いて、これに窒素気流下でメチルエチルケトン (MEK) 100 g を攪拌しながら加え 24℃ に保温した。下記のかぶり防止剤 1 (10% メタノール溶液 2.50 ml) を添加し 1 時間攪拌し、さらにそれぞれ臭化カルシウム (10% メタノール溶液 4 ml) を添加して 15 分攪拌した。下記の色素吸着助剤と酢酸カリウムの 1:5 混合液 (色素吸着助剤 20 wt % エタノール溶液) 1.8 ml を加え 15 分攪拌\*10

フタラジン

テトラクロロフタル酸

4-メチルフタル酸

一般式 (1) の染料 (表 1 に記載)

なるような量

現像剤 (1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)

-2-メチルプロパン)

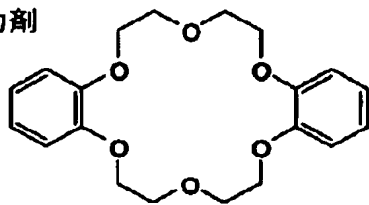
デスモデュ N3300 (モーベイ社、脂肪族イソシアネート)

かぶり防止剤 2 (2-(トリブロムメチルスルホニル)-キノリン)

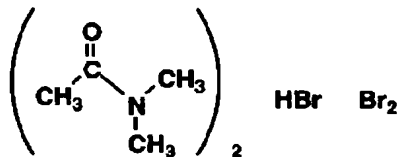
【0127】

【化 22】

色素吸着助剤



かぶり防止剤 1



フタラジン

テトラクロロフタル酸

4-メチルフタル酸

比較染料又は一般式 (1) の染料 (表 1 に記載) : 染料の吸収極大の光学濃度を 0.9 なるような量

現像剤 (1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)

-2-メチルプロパン)

デスモデュ N3300 (モーベイ社、脂肪族イソシアネート)

かぶり防止剤 2 (2-(トリブロムメチルスルホニル)-キノリン)

\* した。次に表 1 に記載のような赤外増感色素、及び 4-クロロ-2-ベンゾイル安息香酸、および強色増感剤 (5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール) の混合溶液 (混合比率 1:250:20、増感色素で 0.1% メタノール溶液、7 ml) を添加して 1 時間攪拌した後に温度を 13℃ まで降温してさらに 30 分攪拌する。これを 13℃ に保温したまま、ポリビニルブチラール 48 g を添加して充分溶解させてから、以下の添加物を添加した。(これらの操作はすべて窒素気流下で行った。)

1.5 g

0.5 g

0.5 g

染料の吸収極大の光学濃度を 0.9 に

1.5 g

1.10 g

1.55 g

※ 【0128】〔感光層塗布液 C-2 の調製〕前記感光性乳剤分散液 B-2 を 500 g 用いて、これに窒素気流下でメチルエチルケトン (MEK) 100 g を攪拌しながら加え 21℃ に保温した。前記のかぶり防止剤 1 (10% メタノール溶液 2.50 ml) を添加し 1 時間攪拌し、さらにそれぞれ臭化亜鉛 (10% メタノール溶液 4 ml) を添加して 15 分攪拌した。前記の色素吸着助剤と酢酸カリウムの 1:5 混合液 (色素吸着助剤 20 wt % エタノール溶液) 1.8 ml を加え 15 分攪拌した。次に表 1 に記載のような赤外増感色素、及び 4-クロロ-2-ベンゾイル安息香酸、および強色増感剤 (5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール) の混合溶液 (混合比率 1:250:20、増感色素で 0.1% メタノール溶液、7 ml) を添加して 1 時間攪拌した後に温度を 13℃ まで降温してさらに 30 分攪拌する。これを 13℃ に保温したまま、ポリビニルブチラール 48 g を添加して充分溶解させてから、以下の添加物を添加した。(これらの操作はすべて窒素気流下で行った。)

※

1.5 g

0.5 g

0.5 g

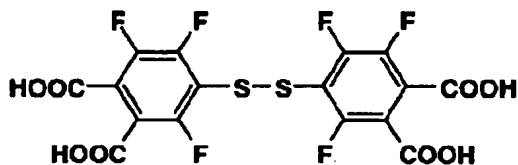
1.10 g

1.0 g

【0129】

【化23】

## かぶり防止剤3



【0130】〈感光層面側塗布〉感光層：前記の組成の\*10

ポリビニルブチラール (10%イソプロパノール溶液)

150ml

比較染料または一般式(1)の染料(表1に記載)の吸  
収極大の光学濃度が0.7なるような量

※なる様に各感光層上に塗布した。

〈表面保護層〉以下の組成の液を湿潤厚さ100μmに※

アセトン

175ml

2-プロパノール

40ml

メタノール

15ml

セルロースアセテート

8g

フタラジノン (4.5%DMF溶液)

8ml

フタラジン

1.5g

4-メチルフタル酸

0.72g

テトラクロロフタル酸

0.22g

テトラクロロフタル酸無水物

0.5g

平均粒径4μmの単分散シリカ

バインダーに対して1重量%

【0135】

★ ★【表1】

試料 no.	感光層塗布液	一般式(1) 染料(感光層)	一般式(1) 染料(バック層)	一般式(2a)~(2d) 分光増感色素	備考
1	C-1	比較染料A	比較染料A	比較色素	比較
2	C-1	比較染料B	比較染料B	比較色素	比較
3	C-1	比較染料C	比較染料C	比較色素	比較
4	C-1	比較染料D	比較染料D	比較色素	比較
5	C-1	比較染料E	比較染料E	比較色素	比較
6	C-1	比較染料F	比較染料F	比較色素	比較
7	C-1	1-3	1-3	比較色素	比較
8	C-1	1-3	1-3	No.5	本発明
9	C-1	1-1	1-1	No.41	本発明
10	C-1	1-1	1-3	No.20	本発明
11	C-2	1-1	1-1	No.5	本発明
12	C-2	1-1, 1-4	1-1	No.11	本発明
13	C-2	1-1	1-3	No.20	本発明
14	C-2	1-3	1-1	No.20	本発明
15	C-2	1-1	1-1, 1-4	No.15	本発明
16	C-2	1-1, 1-3	1-3	No.51	本発明
17	C-2	1-1	1-1, 1-3	No.41	本発明
18	C-2	1-1, 1-4	1-4	No.41	本発明

試料 no.12、16、18 については染料は1:1(重量)で用いた

【0136】

【化24】

0.9g

\*液をそれぞれ塗布銀量1.8g/m<sup>2</sup>、バインダーとしてのポリビニルブチラールを8.5g/m<sup>2</sup>になる様に前記支持体上に塗布した。

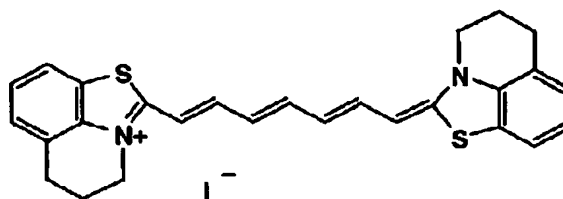
【0131】さらに以下の各層を順次形成し、試料No. 1~18を作製した。尚、乾燥は窒素気流下で各々75℃、5分間で行った。

【0132】〈バック面側塗布〉以下の組成の液を湿潤厚さ80ミクロンになるように塗布した。

【0133】

【0134】

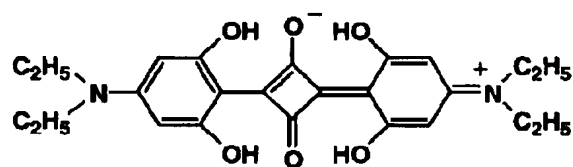
57  
比較色素



【0137】

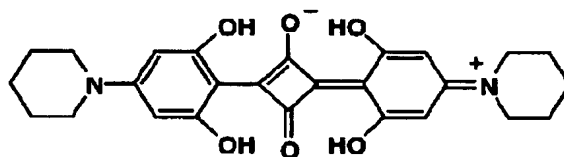
\* \* 【化25】

## 比較染料A



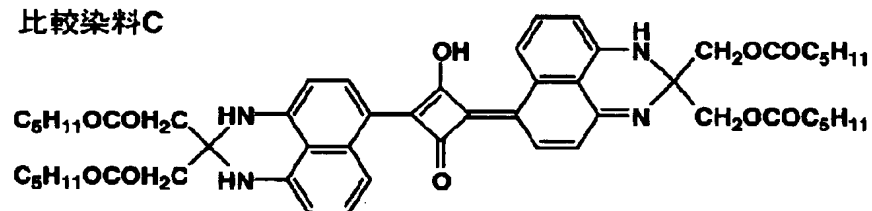
特開平10-24654記載の化合物

## 比較染料B



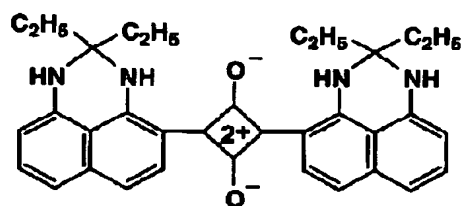
特開平10-24654記載の化合物

## 比較染料C



特表平2-216140記載の化合物

## 比較染料D

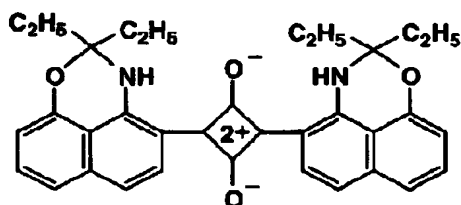


特開平10-36695記載の化合物

【0138】

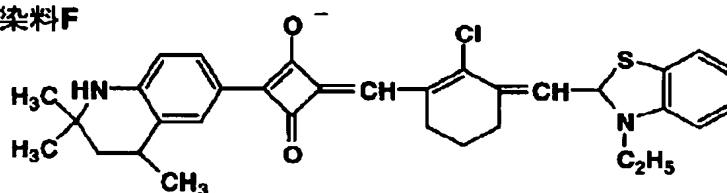
【化26】

59  
比較染料E



特開平10-158253記載の化合物

比較染料F



特開平10-24654記載の化合物

【0139】センシトメトリーの評価  
上記で作製した熱現像感光材料を半切りサイズに加工した後、810nmの半導体レーザーを用いて像露光した。塗布試料の露光面と露光レーザー光の角度は80degとした。又、レーザーの出力は75mWであり、但し高周波重畳をし縦マルチモードで出力した。露光時間は $1 \times 10^{-7}$ 秒で露光した。熱現像処理はヒートドラムを用いて均一加熱を行い、処理は120℃、15秒で行った。かぶり、感度（かぶりより1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数）を測定した。但し、試料No. 1の値を100とした相対値で示す。結果を表2に示す。

【0140】又、鮮鋭性、残色ステイン、生保存性の評価を以下の様に行った。これも表2に示す。

【0141】鮮鋭性の評価  
試料の10本/mmにおけるMTFを測定し、試料No. 1のMTF値を100とする相対値で示す。

【0142】残色ステインの評価  
現像済み試料のかぶり部分について可視光領域の分光吸収を測定し、試料No. 1の可視部の吸収極大の光学濃

度を100とする相対値を示す。値が小さいほど残色性がよい。

【0143】生保存性の評価

作製した熱現像感光材料を内部が25℃で湿度55%に保たれた密閉容器中に入れた後50℃で7日間経時した（強制経時）。比較として同じ熱現像感光材料を25℃で湿度55%にて遮光容器中に7日間経時保存した（比較用経時）。これらの試料をセンシトメトリーの評価に用いたものと同じ処理を行い、かぶり部分の濃度も測定した。

【0144】（かぶりの増加）＝（強制経時のかぶり）－（比較用経時のかぶり）

を算出し感光材料の生保存性をみた。

【0145】かぶりの増加を保存かぶりとして、試料No. 1の値を100として、試料No. 2～18について算出した結果を表2に示す。

【0146】

【表2】



61

62

試料 no.	かぶり	感度	鮮鋭性	可視部の吸収	保存かぶり	備考
1	100	100	100	100	100	比較
2	106	99	99	114	117	比較
3	112	101	98	125	138	比較
4	109	98	101	118	125	比較
5	110	100	100	120	129	比較
6	107	99	100	117	124	比較
7	105	100	109	30	113	比較
8	75	121	118	29	63	本発明
9	68	125	120	24	48	本発明
10	71	123	119	25	52	本発明
11	69	131	121	25	49	本発明
12	70	116	120	26	52	本発明
13	77	126	120	26	65	本発明
14	72	128	120	25	53	本発明
15	75	118	119	27	55	本発明
16	77	117	120	27	57	本発明
17	68	130	120	24	49	本発明
18	68	130	120	24	49	本発明

【0147】表2より本発明の試料はかぶりが低く、十分な感度があり、残色ステインがなく、良好な鮮鋭性を有し、かつ、感材の生保存安定性も良好であることがわかる。

【0148】

【発明の効果】本発明により、画像の鮮鋭性がよく高い赤外感度を有する熱現像感光材料を得ることが出来、レーザーイメージャー用或いはイメージセッター出力フィルム用として適した熱現像感光材料を得ることが出来る。